

**Family list**

3 family member for:

**JP4131846**

Derived from 1 application.

**1 PROCESSING METHOD FOR SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC  
SENSITIVE MATERIAL**

Publication info: **JP2014943C C** - 1996-02-02

**JP4131846 A** - 1992-05-06

**JP7031390B B** - 1995-04-10

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**PROCESSING METHOD FOR SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL**

**Patent number:** JP4131846  
**Publication date:** 1992-05-06  
**Inventor:** SHIGEMORI SHINYA  
**Applicant:** CHUGAI SHASHIN YAKUHHN  
**Classification:**  
**- international:** G03C7/42  
**- european:**  
**Application number:** JP19900253880 19900921  
**Priority number(s):** JP19900253880 19900921

Report a data error here

**Abstract of JP4131846**

**PURPOSE:** To lessen the generation of insoluble materials during bleaching and to form color photographic images having good quality by incorporating bleach accelerators and compds. which are respectively specific into a bleach processing liquid by which the use of the chemical materials to generate environmental pollution is inhibited and an excellent bleaching rate is obtd.

**CONSTITUTION:** At least one of the bleach accelerators expressed by formula I are incorporated into the bleach processing liquid and further at least one of the compds. expressed by formula II, formula III are incorporated therein. In the formula I, R1, R2 denote a hydrogen atom, methyl group or ethyl group; n denotes 1 to 6 integer. In the formulas II, III, A denotes 1 to 3C alkylene group or phenylene group; B denotes SO<sub>3</sub>M or COOM; M denotes a hydrogen atom, alkaline metal atom or ammonium ion. The excellent bleaching rate is obtd. in this way without using the chemical materials to generate the environmental pollution and the good-quality color photographic images are formed without generating the insoluble materials in the bleaching bath contg. the bleach accelerators even when the processing is continuously executed.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-131846

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)5月6日

G 03 C 7/42

7915-2H

審査請求 有 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法

⑯ 特 願 平2-253880

⑰ 出 願 平2(1990)9月21日

⑱ 発 明 者 茂 森 信 哉 千葉県松戸市根本192番地 中外写真薬品株式会社内

⑲ 出 願 人 中外写真薬品株式会社 東京都中央区日本橋本町4丁目6番2号

⑳ 代 理 人 弁理士 高橋 三雄

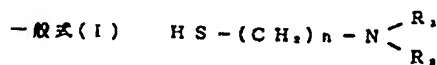
明 細 書

1. 発明の名称

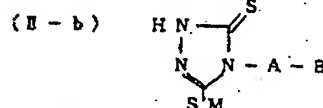
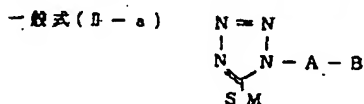
ハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法

2. 特許請求の範囲

露光後のハロゲン化銀カラー写真感光材料を発色現像処理後、漂白処理を行う処理方法において、上記漂白処理液中に一般式(I)で示される漂白促進剤の少なくとも一つを含有し、更に一般式(II-a)、(II-b)で示される化合物の少なくとも一つを含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。



式中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は水素原子、メチル基もしくはエチル基を表し、nは1～6の整数を表す。



式中Aは炭素数1～3のアルキレン基もしくはフェニレン基を表す。BはSO<sub>2</sub>MもしくはCOOHを表し、Mは水素原子、アルカリ金属原子もしくはアンモニウムイオンを表す。

3. 発明の詳細な説明

(イ) 産業上の利用分野

本発明は露光されたハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法に関するものであり、特に漂白作用を促進して処理時間を短縮すると共に、ハロゲン化銀カラー写真感光材料を連続的に処理する際、漂白促進剤を含有する漂白処理液中に発生する不溶性物質を生じることなく、品質の良好なカラー写真画像を形成することが出来るハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法に関するものである。

(ロ) 従来の技術

一般に、ハロゲン化銀カラー写真感光材料の処

BEST AVAILABLE COPY

特開平4-131846(2)

理の基本工程は、発色現像工程と漂白工程である。すなわち、露光されたハロゲン化銀カラー写真感光材料を、発色現像処理することによりハロゲン化銀が還元されて銀面像を生ずると共に、酸化された発色現像主剤は発色剤と反応して色素面像を与える。続いて漂白工程にて酸化剤（漂白剤と通称する）の作用により前の工程で生じた銀面像が酸化され、漂白液中に存在するハロゲンによりハロゲン化銀となる。次いで定着剤と称する銀錯化剤によって水溶性の銀錯化物となり、溶解され除かれる。したがって、これらの工程を経た写真材料は色素面像のみとなる。

## (ハ)解決すべき問題点

一般に漂白剤としては赤血塩、重クロム酸塩、第2鉄イオン錯塩等が知られている。赤血塩、重クロム酸等は酸化力においては優れているが、環境汚染上の問題があるので、その使用に際しては様々な規制を生じる。一方、第2鉄イオン錯塩（例えばアミノポリカルボン酸第2鉄錯塩等）は酸化力が比較的小さく漂白力が不十分なため、漂白

不良になったり、漂白するのに長時間を要するという欠点を生じる。

これらの問題に対し、漂白力の不十分な第2鉄イオン錯塩を含有した漂白液を用いて行うために、例えば米国特許第3,893,858号明細書に記載されている如きメルカプト化合物など種々の化合物が漂白促進剤として提示されている。

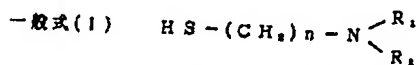
しかしながら、これらの化合物は実質的に十分な漂白促進効果を有するものの、これらの化合物を添加した漂白液にてハロゲン化銀カラー写真感光材料を連続的に処理した場合、漂白液中に不溶性物質を生じ機器を汚したり、最悪の場合はこれらの不溶性物質の付着によりカラー写真面像の品質を害するという大きな欠点がある。

## (ニ)問題点を解決するための手段

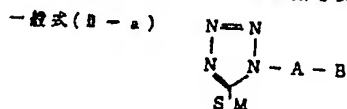
本発明は、環境汚染を生じる化学物質を使用することなく、漂白速度において優れ、且つ、ハロゲン化銀カラー写真感光材料を連続的に処理した場合でも、漂白促進剤を含む漂白液中に不溶性物質を生じることなく、良好な品質のカラー写真面

像を形成することができる処理方法である。

露光後のハロゲン化銀カラー写真感光材料を発色現像処理後、漂白処理を行う処理方法において、上記漂白処理液中に一般式(Ⅰ)で示される漂白促進剤の少なくとも一つを含有し、更に一般式(Ⅱ-a)、(Ⅱ-b)で示される化合物の少なくとも一つを含有させることを特徴とする。



式中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は水素原子、メチル基もしくはエチル基を表し、nは1～6の整数を表す。



式中Aは炭素数1～3のアルキレン基もしくはフェニレン基を表す。BはSO<sub>2</sub>MもしくはCOOHを表し、Mは水素原子、アルカリ金属原子もしくはア

ンモニウムイオンを表す。

## (ホ)実施例

一般式(Ⅱ-a)、(Ⅱ-b)で示される具体的化合物例を次に示すが、本発明はこれらの例示化合物に限定されるものではない。

(Ⅱ-a)-(1) 1-(*m*-カルボキシフェニル)-5-メルカプトテトラゾール

(Ⅱ-a)-(2) 1-(*o*-カルボキシフェニル)-5-メルカプトテトラゾール

(Ⅱ-a)-(3) 1-(*p*-スルフォフェニル)-5-メルカプトテトラゾール

(Ⅱ-a)-(4) 1-カルボキシメチル-6-メルカプトテトラゾール

(Ⅱ-b)-(1) 4-(*p*-カルボキシフェニル)-3,5-ジメルカプト-1,2,4-トリアゾール

(Ⅱ-b)-(2) 4-(*m*-カルボキシフェニル)-3,5-ジメルカプト-1,2,4-トリアゾール

これらの化合物は英国特許第1,275,701号明細

特開平4-131846(3)

番、特公昭59-52821号公報、J.Indian Chem.Soc., 42,333(1965)、J.Gen.Chem.USSR(English Transl), 32,927(1962)などを参考に合成することができる。

本発明で用いる一般式(II-a)又は(II-b)で示される化合物は、特開昭53-28426号公報、同60-61749号公報で漂白促進剤の一例として公知であるが、漂白促進効果が十分でなく、漂白工程の迅速化の目的を達し得ない。しかしながら、一般式(II-a)又は(II-b)で示される化合物を漂白効果が十分な、一般式(I)で示される漂白促進剤類と併用した場合、該漂白促進剤を含有する漂白液中にハロゲン化銀カラー写真感光材料の連続処理によって生じる不溶性物質の発生を防止するという優れた作用を見出した。

一般式(II-a)又は(II-b)で示される化合物を漂白液中に含有させる際の添加量は、処理液の種類、処理する写真材料の種類、処理条件等によって相違するが、処理液1ℓ当たり、 $1 \times 10^{-4}$ ～ $1 \times 10^{-2}$ モルが好ましい。

種類、処理条件等によって相違するが、処理液1ℓ当たり、 $1 \times 10^{-4}$ ～ $5 \times 10^{-2}$ モルが好ましい。

本発明を構成する漂白液において、使用される漂白剤は第2族イオン錯体であり、その例としては第2族イオンとアミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸あるいはそれらの塩などのキレート剤との錯体である。アミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸の代表例としては、

エチレンジアミン四酢酸

ジエレントリアミン五酢酸

1, 2-プロピレンジアミン四酢酸

1, 3-プロピレンジアミン四酢酸

ニトリロ三酢酸

シクロヘキサンジアミン四酢酸

グリコールエーテルジアミン四酢酸

1, 3-プロピレンジアミン-N, N, N',

N'-テトラメチレンホスホン酸

1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸

などを挙げることができるが、もちろんこれら

本発明で漂白促進剤として用いられる化合物は、前記一般式(I)で示され、次に好ましい具体的化合物例を示す。

(I)-(1) 2-アミノエタントール

(I)-(2) 3-アミノプロパントール

(I)-(3) ジメチルアミノエタントール

(I)-(4) ジメチルアミノプロパントール

(I)-(5) ジメチルアミノブタントール

(I)-(6) ジメチルアミノヘキサントール

(I)-(7) N-メチル-N-エチルアミノエタントール

(I)-(8) ジエチルアミノエタントール

(I)-(9) ジエチルアミノブタントール

以上の化合物の合成は、米国特許第4,285,984号明細書、Helv.Chim.Acta., 38, 1147(1955)、J. Am.Chem.Soc., 70, 950(1948)を参照することができる。

本発明で用いる漂白促進剤、すなわち、一般式(I)で示される化合物を漂白液中に含有させる際の添加量は、処理液の種類、処理する写真材料の

の例示化合物に限定されない。

以下に実施例を掲げ、本発明を更に詳細に説明する。

#### 実施例1.

市販カラーネガティブフィルムを白基露光した後、下記の処理工程に従い連続的に現像処理した。漂白液中には、表1に記載の本発明の一般式(II-a)、(II-b)の化合物及び一般式(I)で示される漂白促進剤を添加して用いた。

処理工程	温度	時間
発色現像	38℃	3分15秒
漂白	38℃	3分
定着	33℃	3分15秒
水洗	35℃	2分10秒
安定	35℃	1分
乾燥	40℃	

なお、上記処理は、以下の組成の各処理液の母液1ℓずつを用いて開始し、以下の組成の各処理液の補充液を補充しながら連続的に処理し、肉眼で漂白液中に不溶性物質が生成するまでに要した

特開平4-131846(4)

カラーネガフィルムの処理本数を求めた。

又、カラーネガフィルムを連続処理する前に、市販のカラーネガ用コントロールストリップを表1に記載の各種漂白液の母液を用いて、上記処理工程に従い各々処理した後、透過型濃度計X-RIT 310で各フィルムの $D_{max}$ を測定し、十分に漂白の完了したときの $D_{max}$ 値 $D_{max}'$ との差より漂白状態を測定した。これらの結果を表1に示した。

#### 発色現像液

	母液	補充液
無水炭酸カリウム	35 g	35 g
無水亜硫酸ナトリウム	4.0 g	4.5 g
ヨウ化カリウム	0.002 g	—
臭化ナトリウム	1.3 g	0.8 g
ヒドロキシルアミン		
硫酸塩	2.0 g	3.0 g
ヘキサメタリン酸		
ナトリウム	2.0 g	2.0 g

#### 定着液

	母液	補充液
チオ硫酸アンモニウム	120 g	140 g
エチレンジアミン四酢酸		
ニナトリウム(2水塩)	1.0 g	1.50 g
亜硫酸水素ナトリウム	12 g	15.0 g
水酸化ナトリウム	2.5 g	3.0 g
水を加えて	1.0 g	1.0 g
酢酸でpHを	6.5	6.5
	とする。	とする。

#### 安定液

	母液	補充液
ウェットール		
(中外写真薬品(株)製品)	10.0 m g	15.0 m g
ホルマリン(37%)	5.0 m g	7.0 m g
水を加えて	1.0 g	1.0 g

表1の結果から明らかなように、一般式(1)で示される漂白促進剤を単独で使用する場合には、漂白性は良好であるとはいえず本前後カラーネガフィルムを連続処理すると漂白液中に不溶性物質を生じてしまう。しかしながら、本発明の一般式

2-メチル-4-N-エチル-

N-β-ヒドロキシエチル

アミノアニリン硫酸塩 4.5 g 5.0 g

水を加えて 1.0 g 1.0 g

水酸化ナトリウム水溶液

でpHを 10.0 10.0  
とする。 とする。

#### 漂白液

母液 補充液

エチレンジアミン四酢酸		
アンモニウム硫酸(Ⅲ)塩	100.0 g	120.0 g
臭化アンモニウム	150.0 g	170.0 g
水酢酸	10 m g	17 m g
本発明の一般式(Ⅱ-a), (Ⅱ-b)の化合物	表1に記載の量	
一般式(1)の漂白促進剤	表1に記載の量	
水を加えて	1.0 g	1.0 g
アンモニア水でpHを	6.0	5.7
	とする。	とする。

(Ⅱ-a)又は(Ⅱ-b)で示される化合物を併用することにより、脱銀性を損なうことなく、30本連続処理しても不溶性物質を生じないことがわかる。又、試料2、3の結果から明かなように一般式(Ⅱ-a)又は(Ⅱ-b)で示される化合物単独では、漂白促進能がほとんどないことがわかる。

このように、一般式(1)で示される漂白促進剤と、一般式(Ⅱ-a)、(Ⅱ-b)で示される化合物を併用することにより、漂白促進能を損なうことなく、カラー写真感光材料を多量に連続処理しても、漂白液中に不溶性物質を生じない優れた性能を有することがわかる。

#### 実施例2

市販カラーリバーサルフィルムを像露光した後、下記工程に従い連続的に現像処理した。漂白液中には、表2に記載の本発明の一般式(Ⅱ-a)、(Ⅱ-b)の化合物及び一般式(1)で示される漂白促進剤を添加して用いた。



特開平4-131846(5)

処理工程	温度	時間
第一現像	38℃	6分
第一水洗	38℃	2分
反転	38℃	2分
発色現像	38℃	6分
漂白	38℃	4分
定着	38℃	4分
第二水洗	38℃	4分
安定	室温	1分
乾燥	40℃	

なお、上記処理は、以下の組成の各処理液の母液1gずつを用いて開始し、以下の組成の各処理液の補充液を補充しながら連続的に処理し、肉眼で漂白液中に不溶性物質が生成するまでに要したカラーリバーサルフィルムの処理本数を求めた。

又、カラーリバーサルフィルムを連続処理する前に、市販のカラーリバーサル用コントロールストリップを表2に記載の各種漂白液の母液を用いて、上記処理工程に従い各々処理した後、透過型濃度計(X-RITE310)で各フィルムのD<sub>max</sub>を測定し、

十分に漂白の完了したときのD<sub>max</sub>値D<sub>max'</sub>との差より漂白状態を測定した。これらの結果は表2に示した。

#### 第一現像液

	母液	補充液
無水亜硫酸ナトリウム	20.0g	20.0g
ハイドロキノン		
モノスルフォネート	30.0g	30.0g
無水炭酸ナトリウム	25.0g	25.0g
1-フェニル-4-メチル ヒドロキシメチル-3-		
ピラソリドン	2.0g	2.0g
臭化カリウム	2.75g	—
チオシアン酸カリウム	1.25g	1.25g
ヨウ化カリウム (0.1%溶液)	2.0ml	—
水を加えて	1.0g	1.0g
水酸化ナトリウム水溶液 でpHを	8.60	9.65
	とする。	とする。

#### 反転液

	母液	補充液
プロピオン酸	15.0ml	15.0ml
塩化第一スズ(2水塩)	1.8g	2.0g
水酸化ナトリウム	5.0g	6.0g
水を加えて	1.0g	1.0g
水酸化ナトリウム水溶液 でpHを	5.75	5.75
	とする。	とする。

#### 発色現像液

	母液	補充液
ヘキサメタリン酸 ナトリウム	1.0g	2.0g
無水亜硫酸ナトリウム	4.0g	5.5g
リン酸3ナトリウム (12水塩)	23.0g	30.0g
水酸化ナトリウム	4.0g	5.0g
シトラジン酸	1.0g	1.4g
エチレンジアミン四酢酸二 ナトリウム(2水塩)	3.0g	3.8g
炭酸カリウム	10.0g	12.5g

臭化カリウム	1.0g	1.2g
ヨウ化カリウム (0.1%溶液)	30.0ml	38.0ml
N-エチル-N-β-メタン スルホンアミドエチル -3-メチル-4-アミノア ニリンセスキサルフェ -トモノヒドレート	14.5g	17.8g
水を加えて	1.0g	1.0g
水酸化ナトリウム水溶液 でpHを	11.85	12.05
	とする。	とする。

#### 漂白液

	母液	補充液
エチレンジアミン四酢酸 アンモニウム鉄(III)塩	110.0g	125.0g
臭化アンモニウム	150.0g	172.0g
本発明の一般式(II-a)、 (II-b)の化合物	表2に記載の量	
一般式(I)の漂白促進剤	表2に記載の量	
水を加えて	1.0g	1.0g

BEST AVAILABLE COPY

特開平4-131846(6)

酢酸でpHを	5.60	5.45
とする。	とする。	とする。
定着液		
	母液	補充液
チオ硫酸アンモニウム	80 g	85 g
エチレンジアミン四酢酸二		
ナトリウム(2水塩)	1.25 g	1.50 g
無水亜硫酸水素ナトリウム	12.4 g	15.0 g
水酸化ナトリウム	2.40 g	2.75 g
水を加えて	1.0 l	1.0 l
酢酸でpHを	6.6	6.6
とする。	とする。	とする。

安定液

	母液	補充液
ウェットール		
(中外写真薬品(株)製品)	10.0 ml	15.0 ml
ホルマリン(37%)	5.0 ml	7.0 ml
水を加えて	1.0 l	1.0 l

表2の結果から明らかなように、本発明の一般式(II-a)又は(II-b)で示される化合物を、一般式(I)で示される漂白促進剤と併用すると、反

転処理系においてもその漂白液中に不溶性物質を生じないことがわかる。

このように、一般式(I)で示される漂白促進剤と、一般式(II-a)、(II-b)で示される化合物を併用することにより、反転処理系でも漂白促進剤を損なうことなく、カラー感光材料を多量に連続処理しても、漂白液中に不溶性物質を生じない優れた性能を有することがわかる。

(水)発明の効果

上記の如く本発明によれば、環境汚染を生じる化学物質を使用することなく、漂白速度において優れ、且つハロゲン化銀カラー感光材料を連続的に処理した場合でも漂白促進剤を含む漂白液中に不溶性物質を生じることなく良好な品質のカラー写真画像を形成することができ、使用上での効果が大きい。

表 1

試料	漂白促進剤		一般式(II)の化合物		不溶性物質	Dear-Dear
	母液中濃度(モル/l)	母液中濃度(モル/l)	母液中濃度(モル/l)	母液中濃度(モル/l)		
1	(I)-(8)	$4 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-3}$	(II-a)-(4)	4本	0.01
2				$5 \times 10^{-3}$	30本以上	0.12
3				"	"	0.11
4	(I)-(8)	$4 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-3}$	(II-b)-(2)	"	0.00
5	"	"	"	(II-a)-(1)	"	0.00
6	"	"	"	(II-a)-(4)	"	0.02
7	"	"	"	(II-b)-(2)	"	0.01
8	(I)-(3)	"	"	(II-b)-(1)	"	0.13

表 2

試料	漂白促進剤		一般式(II)の化合物		不溶性物質	Dear-Dear
	母液中濃度(モル/l)	母液中濃度(モル/l)	母液中濃度(モル/l)	母液中濃度(モル/l)		
9					30本以上	0.12
10	(I)-(5)	$4 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-3}$		5本	0.01
11	(I)-(6)	"	"		3本	0.01
12	(I)-(8)	"	"		4本	0.00
13	"	"	"	(II-a)-(3)	30本以上	0.02
14	"	"	"	(II-b)-(2)	"	0.00
15	"	"	"	(II-a)-(2)	"	0.00
16	(I)-(5)	"	"	(II-b)-(1)	"	0.02

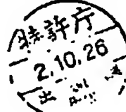
手続補正書 ; 2.10.25

平成 年 月 日

特許庁長官 植 松 敏 順



1. 事件の表示  
平成 2 年特 許 願第 2 5 3 8 8 0 号
2. 発明の名称  
ハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法
3. 補正をする者  
事件との関係 特許出願人  
住 所 東京都中央区日本橋本町 4 丁目 6 番 2 号  
氏 名(名称) 中外写真薬品株式会社  
代表者 久 野 賢 太 郎
4. 代 理 人 〒160  
住 所 東京都新宿区西新宿 7 丁目 3 番 1 0 号  
山京ビル 7 0 2 号  
氏 名 ( 6 3 8 4 ) 井理士 高 橋 三 雄  
電話(03)368-2994
5. 補正命令の日付 自発
6. 補正の対象  
明細書の「発明の詳細な説明」の欄
7. 補正の内容  
明細書中第16頁10行目の「1-フェニル-4-メチル」  
を、「1-フェニル-4-メチル-4-」と訂正する。



BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**